

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年6月12日 (12.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/048231 A1

(51) 国際特許分類7:

C08G 75/02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/12513

(22) 国際出願日: 2002年11月29日 (29.11.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-368579 2001年12月3日 (03.12.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 呉羽化  
学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY  
COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都中  
央区日本橋堀留町1丁目9番11号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮原道寿 (MIYA-  
HARA, Michihisa) [JP/JP]; 〒971-8171 福島県いわき  
市泉が丘2丁目21-10 Fukushima (JP). 斎藤紀男

(SAITOU,Norio) [JP/JP]; 〒979-0141 福島県いわき市  
勿来町窪田外城32 Fukushima (JP). 松崎光浩 (MAT-  
SUZAKI,Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒974-8232 福島県いわき市  
錦町前原16-1-2-11 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 猿渡章雄 (ENDO,Yukio); 〒105-0003 東京都  
港区西新橋1-17-16 宮田ビル2階 東京国際特  
許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI特

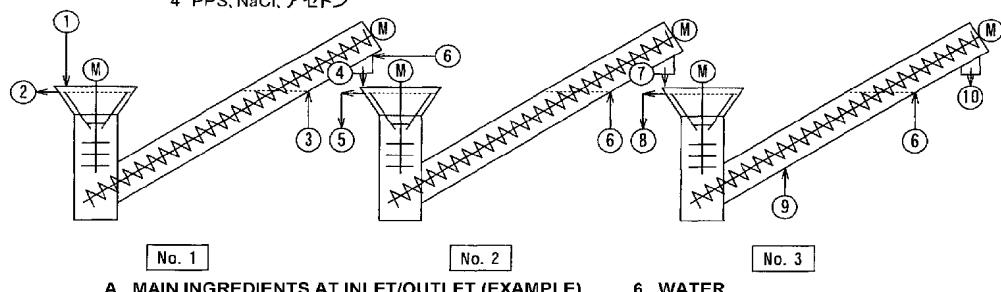
[続葉有]

(54) Title: METHOD OF CONTINUOUSLY CLEANSING POLYARYLENE SULFIDE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィドの連続洗浄方法

A 入出口での主成分(例)

1 PPS, NaCl, NMP, 水	5 アセトン, 水, NaCl	8 水, 酸
2 NMP, アセトン, 水	6 水	9 酸
3 アセトン	7 PPS, 水	10 PPS, 水
4 PPS, NaCl, アセトン		



No. 1

No. 2

No. 3

A...MAIN INGREDIENTS AT INLET/OUTLET (EXAMPLE)

1...PPS, NACL, NMP, WATER	7...PPS, WATER
2...NMP, ACETONE, WATER	8...WATER, ACID
3...ACETONE	9...ACID
4...PPS, NACL, ACETONE	10...PPS, WATER
5...ACETONE, WATER, NACL	

(57) Abstract: A slurry resulting from polymerization and comprising polyarylene sulfide particles obtained by reacting an alkali sulfide source with a dihalogenated aromatic compound in a polar organic solvent, a by-product alkali metal salt, and the polar organic solvent is continuously contacted countercurrently with a cleansing fluid to thereby continuously and efficiently recover polyarylene sulfide particles which have been cleansed. Furthermore, the by-product alkali metal salt is efficiently removed and the polar organic solvent is recovered.

[続葉有]

WO 03/048231 A1



許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 國際調査報告書

---

(57) 要約:

極性有機溶媒中で硫化アルカリ源とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィド粒子、副生アルカリ金属塩および極性有機溶媒を含む重合スラリーを、洗浄液と連続的に向流接触させることにより連続的に且つ効率的に洗浄済ポリアリーレンスルフィド粒子を回収する。更には、効率的に副生アルカリ金属塩を除去し、極性有機溶媒を回収する。

## 明細書

## ポリアリーレンスルフィドの連続洗浄方法

## 5 [技術分野]

本発明は、少なくとも2種類の固体粒子を含むスラリーの処理方法、特に極性有機溶媒中で硫化アルカリ源とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィド粒子を含む重合スラリーからポリアリーレンスルフィド粒子を効果的に洗浄回収する方法、あるいは上記重合スラリーの効果的な処理方法  
10 関する。

## [背景技術]

ポリフェニレンスルフィド (P P S) に代表されるポリアリーレンスルフィド (P A S) 樹脂は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、電気的性質並びに機械的性質の優れたエンジニアリングプラスチックであり、繊維・フィルム・射出成型用および押出し成型用に幅広く利用されている。この樹脂は、例えばN-メチルピロリドン (N M P) 等の有機極性溶媒中でジハロゲン化芳香族化合物とアルカリ金属硫化物との反応で得られることが、特公昭52-12240号公報などに記載されている。この方法によれば、一般的に高温状態の重合系を常圧あるいは減圧下の容器にフラッシュ取出しした後、溶媒回収、洗浄および乾燥を経て樹脂を回収するため、最終的な粒子径が数ミクロンから50ミクロンの粉末状の樹脂が得られる。この粉末状の樹脂は乾燥時にほこりとなって飛散しやすく、かさ密度が小さく取り扱いづらい。

特に溶融押出し時の吐出量が低下するので生産性に劣る。また乾燥後の工程でいわゆる熱架橋によって加工に必要な溶融粘度を得ており、直鎖型ポリマーに比べ機械物性に劣る欠点がある。

また、特開昭59-49232号公報には粒子状のP P Sを得る方法が記載されているが、この実施例では、重合生成物を水中に開け、沈殿したビーズ状ポリマーを採取して湯洗を繰り返し処理している。

30 また、同様の樹脂において特開昭61-255933号公報には重合工程で得られた粒子状P A Sを含む重合スラリーの処理方法が記述されている。この処理方法では、①ポリアリーレンスルフィド粒子、副生した結晶および溶解塩化アル

カリ並びにアリーレンスルフィドオリゴマーを含み液成分が主としてN-メチルピロリドンである重合スラリーを篩別によってポリアリーレンスルフィド粒子と結晶塩化アルカリ含有スラリーとに分離する工程、②該結晶塩化アルカリ含有スラリーを固液分離に付して、結晶塩化アルカリを得るとともに液成分を蒸留して  
5 N-メチルピロリドンを回収する工程、③該ポリアリーレンスルフィド粒子をアセトン等の有機溶剤および水で洗浄する工程、および④有機溶剤洗浄液より有機溶媒を蒸留回収する工程が記述されている。

特開平4-139215号公報には、篩別により重合スラリーより回収したポリアリーレンスルフィド粒子を、アセトン等の、水より低沸点であり、且つ重合  
10 スラリー中の極性有機溶媒および水と相溶性を有する有機溶媒で洗浄した後、水洗することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの洗浄方法が記載されている。

上記した、従来方法による重合スラリーからの製品ポリアリーレンスルフィド粒子の洗浄回収方法には、篩別あるいは濾別による重合スラリーからのポリアリーレンスルフィド粒子の分離回収を主たる工程とすることに伴う本質的な問題が  
15 内在している。

すなわち、上記いずれの方法においても対象とする、極性有機溶媒中の硫化アルカリ源とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得たPAS粒子を含む重合スラリーには、主たる回収目的物である例えば平均粒径が200~2000μm程度のPAS粒子に加えて、極性有機溶媒、平均粒径が5~100μm程度の副生アルカリ金属塩微粒子、溶解アルカリ金属塩、およびアリーレンスルフィドオリゴマーが含まれており、これらの成分の多さが、製品PAS粒子の分離回収における困難性の根源にあるが、特に篩別ないし濾別を本質的な工程とする分離回収法には多くの問題がある。

例えば、上記特開昭61-255933号公報および特開平4-139215号公報に記載の方法では、いずれも、重合スラリーの篩別に際し、例えば目開きが105μm程度の篩上にPAS粒子を回収し、副生アルカリ金属塩微粒子を濾液側に移行させる工程をとるが、上記篩の目開きを通過する大きさのPAS粒子のロスは避けられず、このロスを低減するために目開きを小さくすると、PAS粒子とアルカリ金属塩微粒子の分離が困難になり、また濾別に時間がかかり過ぎて工業的に成立しなくなる。また、副生アルカリ金属塩微粒子を含む濾液から、高価な反応溶媒である極性有機溶媒を回収する上でも多くの困難が伴う。

## [発明の開示]

本発明の主要な目的は、上記した重合スラリーから、工業的に問題のある篩別工程を本質的な工程として含むことなく、PAS粒子を効率的に回収する方法を提供することにある。

5 本発明の別の目的は、高価な反応溶媒である極性有機溶媒の効果的な回収および副生アルカリ金属塩の効率的分離除去をも視野に入れたPAS重合スラリーの処理方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、洗浄液の使用量を低減したPAS粒子の効果的な洗浄方法を提供することにある。

10 本発明の更なる目的は、PAS重合スラリーのように、少なくとも2種類の固体粒子を含むスラリーを効率的に処理する方法を提供することにある。

本発明者らの研究によれば、上述の目的の達成のためには、重合スラリーからのPAS粒子の回収に洗浄液との連続向流接触を採用することが極めて効果的であることが判明した。

15 従って、本発明のポリアリーレンスルフィドの連続洗浄方法は、極性有機溶媒中で硫化アルカリ源とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィド粒子、副生アルカリ金属塩および極性有機溶媒を含む重合スラリーを、洗浄液と連続的に向流接触させる洗浄工程を特徴とするものである。

すなわち、洗浄液との向流接触を含むPAS重合スラリーの処理方法は、重合スラリーの連続処理を可能にするという意味で、工業的に優れるだけでなく、篩別による副生アルカリ金属塩微粒子との分離回収に際しての微粒状PASのロスも少なくできることが見出されている。また本発明のポリアリーレンスルフィドの連続洗浄方法の好ましい態様によれば、高価な極性有機溶媒の効率的な回収ならびに副生アルカリ金属塩の効率的な分離除去も可能になる。

25 また、本発明の別の観点によれば、PAS重合スラリーのように、少なくとも2種類の固体粒子を分散液媒中に分散させてなるスラリーを、まず、いずれの固体をも溶解せず且つ分散液媒と相溶性のある第1の洗浄液と向流接触させて洗浄する第1の工程と、洗浄された前記少なくとも2種類の固体粒子を、該2種類の固体粒子のいずれかを選択的に溶解し且つ第1の洗浄液とも相溶性のある第2の洗浄液と接触させる第2の洗浄工程を有することを特徴とするスラリーの処理方法が提供される。これにより、好ましくは一種類の固体粒子の効率的な洗浄と、洗浄廃液の効率的な処理が、可能になる。

## [図面の簡単な説明]

第1図は、本発明法の実施に適した洗浄装置の一例の模式図である。

第2図は、上記第1図の装置3基を直列に配置して行う、本発明法の好ましい  
5 態様に従う、主要な流入、排出成分の分布説明図である。

第3図は、本発明法の実施に適した洗浄装置の別の一例の模式図である。

## [発明を実施するための最良の形態]

本発明の好ましい実施態様を、図面を参照しつつ以下に説明する。

10 第1図は、本発明のポリアリーレンスルフィドの連続洗浄方法を実施するのに  
適した洗浄装置の一例の模式図であり、PAS粒子の流れに従って、主として下  
向管部Iおよび上向管部IIからなる。下向管部Iおよび上向管部IIは、いず  
れも中空管状体1および2からなり、下向管1中にはモータ3により駆動される  
15 搅拌機4が、また上向管2中には、モータ5により駆動されるPAS粒子挿き上  
げ用のスクリュー6が設けられている。また任意に、A～Hの位置に、供給ある  
いは排出部を有する。より詳しくは、Aが被洗浄物供給口、Fが主洗浄液供給口、  
Gが洗浄済PAS粒子排出口、Bが洗浄廃液排出口、C、DおよびEが必要に応  
じて設けられる補助洗浄液供給口、Hが必要に応じて設けられる臨時排出口である。  
20 また補助洗浄液供給は、PAS粒子排出口Gと主洗浄液供給口Fの間や下向  
管部Iにも追加することができる。

なお、第1図には、下向管1が垂直、上向管2が傾斜している例が挙げられて  
いるが、両者はいずれも垂直あるいは傾斜の両方の態様を探り得る。下向管1中  
では、PAS粒子および副生アルカリ金属塩粒子と、洗浄液との比重差により、  
粒子の沈降と洗浄液の上昇による向流接觸あるいは沈降分離が行われる。この過  
25 程での上昇する洗浄液の偏流あるいはチャネリングを防止するために搅拌機4に  
によるゆるい搅拌を行うことが好ましい。特に搅拌の効果を期待しない場合は、搅  
拌機4はなくてもよい。他方、上向管2中では、PAS粒子等の粒子がスクリュ  
ー6により挿き上げられつつ洗浄液による洗浄が行われる。挿き上げによる搬送  
性と洗浄効果を調和させるべく、上向管2の水平面に対する傾斜角 $\alpha$ は、一般に  
30 1～90°、好ましくは5～60°、更に好ましくは5～45°の範囲から適宜  
選択される。また下向管1においても、沈降分離速度の緩和、洗浄効率の改善、  
上向管2との兼ね合いでの装置のコンパクト化等の目的で、水平面に対する傾斜

角 $\beta$ を1~90°、好ましくは5~90°の範囲で適宜設定することができる。

また第1図の装置は、通常開放大気圧系において使用されるが、適宜、加圧あるいは減圧下に使用することもできる。

まず供給口Aから供給されるPAS重合スラリーについて説明する。

5 本発明で処理の対象とするPAS重合スラリーは、極性有機溶媒中で硫化アルカリ源とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得たPAS粒子、副生アルカリ金属塩および極性有機溶媒を含む重合スラリーである。

#### (イ) 極性有機溶媒

10 極性有機溶媒としては、たとえば有機アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、環式有機リン化合物などがある。具体的には、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミド、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシリカプロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシリ-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシリ-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドン、テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホラン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソスルホラン、及び1-フェニル-1-オキソスルホランなどが挙げられる。

30 これらの極性有機溶媒はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

前記各種の極性溶媒の中でも、非プロトン性の有機アミドもしくはラクタム類

が好ましく、これらの中でもN-アルキルラクタム、N-アルキルピロリドンが好ましく、特にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）が好適である。

（ロ）硫化アルカリ源

硫化アルカリ源は、製品PASの硫黄源となるものであり、硫化アルカリに加えて、水硫化アルカリが含まれる。硫化アルカリとしては、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム及び硫化セシウムなどを挙げることができる。これらの中でも、硫化ナトリウム、及び硫化リチウムが好ましく、特に硫化ナトリウムが好ましい。また水硫化アルカリとしては、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化カルシウム及び水硫化セシウム等が用いられる。なかでも水硫化ナトリウム及び水硫化リチウムが好ましく、特に水硫化ナトリウムが好ましい。水硫化アルカリを用いるときには、水酸化アルカリを併用することが好ましい。

（ハ）ジハロゲン芳香族化合物

原料モノマーであるジハロゲン芳香族化合物としては、たとえば、m-ジハロベンゼン、p-ジハロベンゼン等のジハロベンゼン類；2, 3-ジハロトルエン、2, 5-ジハロトルエン、2, 6-ジハロトルエン、3, 4-ジハロトルエン、2, 5-ジハロキシレン、1-エチル-2, 5-ジハロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチル-3, 6-ジハロベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2, 5-ジハロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 5-ジハロベンゼンなどのアルキル置換ジハロベンゼン類またはシクロアルキル置換ジハロベンゼン類；1-フェニル-2, 5-ジハロベンゼン、1-ベンジル-2, 5-ジハロベンゼン、1-p-トルイル-2, 5-ジハロベンゼン等のアリール置換ジハロベンゼン類；4, 4'-ジハロビフェニル等のジハロビフェニル類；1, 4-ジハロナフタレン、1, 6-ジハロナフタレン、2, 6-ジハロナフタレン等のジハロナフタレン類、3, 5-ジハロ安息香酸、4, 4'-ジハロジフェニルエーテル、4, 4'-ジハロジフェニルエーテル、4, 4'-ジハロジフェニルケトン、4, 4'-ジハロジフェニルスルフィド、4, 4'-ジハロジフェニルスルフォキシドなどが挙げられる。

これらのジハロゲン芳香族化合物における2個のハロゲン元素は、それぞれフッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なっていてもよい。

前記ジハロゲン芳香族化合物の中でも、好ましいのはジハロベンゼン類であり、

特にパラジクロロベンゼンを主成分とするものである。

## (二) 反応

上記各成分を用いて行う反応は、PASの製造方法として知られているものが任意に用いられるが、平均粒径が100μm以上のPAS粒子を得ることが望ましく、例えば特開昭61-7332号公報に記載の方法が用いられる。この方法は、硫化アルカリとジハロゲン芳香族化合物とを極性有機溶媒中で二段階に重合させる方法であって、先ず仕込量硫化アルカリ源1モル当り、極性有機溶媒0.2～5リットル、および水0.5～2.4モルの媒体中で、180～235℃で、ジハロ芳香族化合物の転化率50～95モル%まで反応させ、続いて仕込量硫化アルカリ源1モル当り2.5～7.0モルの水が存在する状態となるよう水を添加するとともに245～290℃で反応させて粒子状のPASを得る方法である。この方法によれば粒径100μm未満のPASをほとんど含まず、副生するアルカリ金属塩の大半が微結晶（平均粒径が5～100μm程度）として析出している重合スラリーが得られる。

特に好ましい態様によれば、硫化アルカリ源としてNa<sub>2</sub>SまたはNaSH(+NaOH)が、ジハロゲン芳香族化合物としてパラジクロロベンゼンが、極性有機溶媒としてNMPが用いられ、PAS重合スラリー中には、溶媒NMPおよび水とともに、製品となるべきPPS粒子の他に、結晶NaCl、溶解したNaClおよびフェニレンスルフィドオリゴマー、パラジクロロベンゼンが含まれる。

次いで、上記のようなPAS重合スラリーを第1図の洗浄装置を用いて処理する各種態様について述べる。

### (第1の態様)

最も基本的な態様としては、開放大気圧系に置かれた第1図の装置において、供給口Aから重合スラリーを供給し、主洗浄液供給口Fから水を洗浄液として供給し、排出口Gから洗浄されたPAS粒子を排出するとともに、排出口Bからは、NMP、溶解NaClおよびアリーレンスルフィドオリゴマーを含む水性洗浄廃液を排出するものである。

より詳しくは、供給口Aから供給されたPAS重合スラリー中のPAS粒子や結晶NaClなどを主体とする固体物は、好ましくは攪拌翼4によるゆるい攪拌下に下向管1中を流下ないし沈降して、管1の底部に至り、そこから上向管2中を回転するスクリュー6により掻き上げられる過程で供給口Fから供給された水

と向流接觸し、同伴された結晶アルカリ金属塩を洗い落されて、更に上昇する過程で水切りされつつ、排出口Gから排出され、その後乾燥されることにより製品PAS粒子が得られる。他方、供給口Fから供給された洗浄液としての水は、PAS粒子に同伴された結晶アルカリ金属塩を溶解しつつ同伴するとともにPAS粒子に吸収されていた極性有機溶媒を抽出し、更に重合スラリー中の極性有機溶媒およびアリーレンスルフィドオリゴマーとともに洗浄廃液として排出口Bから排出される。洗浄廃液は、蒸留等の常法に従い、各成分に分離される。

この態様は、第1図の向流洗浄装置の効率的洗浄効果を専ら利用するものであり、排出口Gから排出されるPAS粒子は充分な洗浄効果を受けるが、洗浄廃液中の各成分を分離するに際して溶解したNaCl等のアルカリ金属塩の存在が蒸留を困難化する難点がある。特に蒸留塔底から抜き出される水よりも高沸点の、アルカリ金属塩やアリーレンスルフィドオリゴマーを含んだ極性有機溶媒から、極性有機溶媒を経済的に分離・回収することは非常に困難である。

#### (第2の態様)

15 本発明のより好ましい態様によれば、第1図に示す洗浄装置を2基、直列に配置し、重合スラリーを2段階の洗浄処理に付す。

すなわち、第1の洗浄装置においては、上記態様と同様に供給口Aから重合スラリーを供給するとともに、供給口Fからは、洗浄液として水および極性有機溶媒（以下、代表的にNMPという）に対し相溶性を有し、且つ水よりも低沸点の有機溶媒（例えばアセトン、メタノール等。以下代表的にアセトンという）を供給して、粒子状のPAS（以下、代表的にPPSという）から主としてNMPを抽出洗浄することにより、排出口Gからは結晶アルカリ金属塩（以下、代表的にNaClという）を同伴し且つアセトンで湿潤されたウェットケーキ状のPPS粒子を排出する。他方、排出口Bからは、アセトン、水およびNMPを主成分とする洗浄廃液が排出される。

また、ほぼ同様に第1図に示す構成の第2の洗浄装置においては、第1の洗浄装置の排出口Gより排出された結晶NaClを同伴するウェットケーキ状のPPS粒子が、供給口Aから供給され、供給口Fからは、洗浄液として水が導入され、主として上向管2を進行する過程でPPS粒子からは同伴された結晶NaClが溶解除去されるとともに、吸収されたアセトンが水により抽出除去され、排出口Gからは、本質的に水のみにより湿潤されたウェットケーキ状のPPS粒子が得られ、その後、乾燥されることにより製品PPS粒子が得られる。他方、排出口

Bからは、水、回収アセトンおよび溶解NaClを主成分とする洗浄廃液が排出される。この洗浄廃液を蒸留に付すと、塔頂からはアセトンが回収されるとともに塔底からはNaCl水が排出され、これは、固液分離することなく、そのまま装置外に排出することも可能となる。

5 他方、第1の洗浄装置の排出口Bから排出される洗浄廃液は、アセトン、水、NMPを主成分とし、溶解NaCl量は極めてわずかであるので、効率を殆んど下することなく蒸留に付される。すなわち、蒸留塔においては、塔頂から水、アセトン及びNMPがそれぞれ留出し、高沸点物を含む少量のNMPが塔底から適時缶残液として抜き出される。

10 (第3の態様)

本発明の更に好ましい態様によれば、ほぼ同様な第1図に示す構成の第3の洗浄装置を用い、上記第2の態様において第2の洗浄装置の排出口Gから排出されたウェットケーキ状のPPS粒子を、更に酸処理に付す。この酸処理は、例えば特開昭62-48728号および特開平7-118389号各公報に記載されるように、製品PPS粒子の、好ましい結晶化温度ならびに結晶化速度を向上させるのに効果的である。

すなわち、この態様によれば再び第1図を参照して、第2の洗浄装置の排出口Gから排出された水で湿潤されたウェットケーキ状のPPS粒子は、第3の洗浄装置の供給口Aから供給され、他方、供給口Cからは酸（例えば塩酸、硫酸、リ20 ン酸等の無機酸、または塩化アンモニウム等の強酸と弱塩基の塩、あるいは酢酸、蟻酸等の有機酸）の水あるいは水を主体とするアルコール等の水混和性溶媒との混合液中溶液を、また供給口Fからは水を、それぞれ洗浄液として供給する。これにより、供給口Aから導入されたPPS粒子は、下向管1中を流下し、且つ上向管2の供給口Cに至るまでの区間において、供給口Cから導入された酸による25 処理を受け、更に上向管2中を上昇する間に供給口Fから導入された水により洗浄され、更に上昇して水切りを受けた後、排出口Gからウェットケーキとして排出され、その後乾燥された酸処理済PPS粒子製品として回収される。排出口Bからの洗浄液は希釈された酸であるので、必要に応じて酸回収工程に導入されるほか、ほとんど無害なのでそのまま装置外に排出することもできる。

30 本態様の主たる成分の流入・排出状況を略示すれば第2図のようになる。各洗浄装置の配置は、第1図に示すものとは左右逆になっているが、もちろん、これは本質的な相違ではない。

なお、第2図の装置で各洗浄装置の下向管の頂部をホッパー状に拡げてあるのは、原料の投入と、原料と洗浄廃液との分離と、を容易ならしめるためで、第1図の装置にも適宜適用可能である。

(第4の態様)

5 上記第3の態様に従うPAS(代表的にPPS)の洗浄処理方法は、上向管2の長さを増大すれば、本質的に第1図の洗浄装置のみで実施することもできる。

すなわち、この態様によれば、再び第1図を参照して、供給口Aから重合スラリーが導入され、PPS粒子は、逐次供給口Cから導入されるアセトン、Dから導入される水、Eから導入される酸およびFから導入される水により順次洗浄され、水切り後、排出口Gから本質的に水のみを含むウェットケーキとして排出され、その後、乾燥されることにより、酸処理済PPS粒子製品として回収される。

10 但し、この態様によれば、排出口Bからは、水、アセトン、酸を含む洗浄液に加えて、溶解NaClおよびNMPを含む洗浄廃液が排出されるので、洗浄廃液からのNMPおよびアセトンの回収という点では難点が残る。

15 (第5の態様)

但し、第3の態様とほぼ同様の洗浄ならびに洗浄廃液の回収効果は、本質的に第1図にも示す構成の第1および第2の洗浄装置を3基でなく、2基直列に用いることによっても達成可能である。すなわち、この態様においては、第1の洗浄装置において、主洗浄液供給口Fからはアセトンを供給し、第1の洗浄装置の機能・作用は、上記第3の態様における第1の洗浄装置のそれと全く同じである。

20 そして第1の洗浄装置の排出口Gから排出されたNaClを同伴する洗浄されたPAS粒子は、第2の洗浄装置において、供給口C、D(またはE)およびFから順次供給された水、酸および水により順次洗浄されて、排出口Gから排出される。その後乾燥されて酸処理済PAS粒子製品となる。他方、第2の洗浄装置の排出口Bからは、水、酸およびアセトンを含む洗浄廃液が排出されるが、この洗浄廃液は、蒸留に付して、塔頂からアセトンを回収し、塔底から酸性水を排出することにより、容易に分離可能である。

(第6の態様)

30 第3図は、第1図の装置を容積的にコンパクトにまとめた改変装置である。第1図と類似の部分は同記号で示してある。

本態様では、下向管1が傾斜して、上向管2に隣接しているので装置が全体としてコンパクトに形成できる。攪拌機4およびスクリュー6は、プーリー7およ

び8をそれぞれ介して、共通のモータ3により駆動される形式となっているが、別個のモータにより駆動することはもちろん可能である。

第3図の装置によるPASの洗浄は、第1図の装置とほぼ同様に達成し得ることは、容易に理解できよう。

5 (第7の態様)

上記の態様においては、いずれも原料スラリーを、供給口Aから洗浄装置中に導入するものとした。しかし、原料スラリーは、供給口C, DまたはHから導入することもできる。このように上向管2の下部に原料スラリーを導入することにより、供給口Aから導入する場合に比べて幾つかの効果が得られる。すなわち、

10 (1) 下向管部Iにおける粒子が沈降し難い底部に積層した粒子同士が凝集して、洗浄液が偏流するなどの問題点を解消できる。(2) C, D, Hから投入されたスラリーは、直ちにスクリュー6による攪拌を受けるため、洗浄液とスラリーとが短時間で混合されPAS粒子表面を洗浄液で速やかに濡らすことができる。

15 (3) 下向管部Iにおいて、攪拌機4を不要とし、下向管1を小型化できるなどの簡素化が図れる。

(第8の態様)

原料であるPAS重合スラリーに、予め洗浄液、例えばアセトンの一部を混入することもできる。これにより、供給スラリー中の粒子表面が洗浄液、例えばアセトン霧囲気となり、固液の比重差が拡大し、且つ液粘度が低下する。従って、20 重合スラリーを第1図の洗浄装置の供給口に投入後、粒子沈降の初速は、重合スラリーにアセトンを混ぜた場合の方が混ぜない場合より速くなるので、重合スラリーを下向管に投入後粒子の沈降が完了するまでのトータルの沈降速度は、重合スラリーにアセトンを混ぜた場合の方が速くなる。

(第9の態様)

25 原料PAS重合スラリーを第1図の洗浄装置の供給口A等に導入するに先立つて、固液分離に付すことができる。この固液分離は、例えば第1図に示す構造を有する装置の供給口Aに原料スラリーを導入し、洗浄液を特に導入することなく、排出口Gから、極性有機溶媒を低減した重合スラリーを得、これを改めて、第1図の洗浄装置の供給口A等に導入することにより達成される。固液分離装置としてはこれ以外にも篩分や遠心分離といった常用手段を適用できる。これにより、スラリー中の極性有機溶媒の割合が少なくなるため第1～第8の態様に比べて、①下向管での固液の比重差が拡大され粒子の沈降速度が大きくなるので、下向管

の径を小さくできる。②洗浄液、例えばアセトンの使用する量が少なくなる。アセトンなどの洗浄溶剤は比較的高価なので、蒸留などの方法で回収するが、そのコストも低減できる。

#### [実施例]

5 以下、実施例、比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

##### <重合スラリーの調製>

200リットルオートクレーブ(反応缶)に、NMP 60 kgと、46.30重量%の硫化ナトリウム(Na<sub>2</sub>S)を含む硫化ナトリウム5水塩38 kgとを仕込み、窒素ガスで置換後、3.5時間かけて、攪拌しながら徐々に200°Cまで昇温して、水16.5 kgとNMP 11 kgを溜出させた。この際、5.0モルのH<sub>2</sub>Sが揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効Na<sub>2</sub>Sは、220.4モルとなった。H<sub>2</sub>S揮散分は、仕込みNa<sub>2</sub>Sの2.22モル%に相当した。上記脱水工程の後、220.4モルの有効Na<sub>2</sub>Sを含む反応缶を180°Cまで冷却し、パラジクロロベンゼン(pDCB) 34.35 kg [p-DCB/Na<sub>2</sub>S = 1.06 (モル比)]、NMP-28.15 kg、水1.83 kg [缶内の合計水量/Na<sub>2</sub>S = 1.40 (モル比)]、および缶内の合計NaOH量が有効Na<sub>2</sub>Sに対して6.00モル%となるように純度97%のNaOH 133 gを加えた。攪拌下220°Cで4.5時間反応させ、その後、攪拌を続けながら相分離剤としての水4.17 kgを圧入し [缶内の合計水量/Na<sub>2</sub>S = 2.45 (モル比)]、255°Cに昇温して2.0時間反応させた。なお、この時のトータルの重合時間は、6.5時間であった。重合終了後、ヒータの電源を切り、常温まで冷却して、平均粒径が約400 μmのPPS粒子を含む重合スラリーを得た。

##### (実施例1-1)

25 上記で得た重合スラリーを本質的に第1図の装置で連続的に処理した。この装置においては、下向管1は、頂部を拡径した直管部内径が70 mmで全長約1 mの垂直中空管とし、攪拌機4を8 rpmで回転させた。また上向管2は、傾斜角α=約30°、内径70 mm、長さ2 mの中空管であり、スクリュー6は、長さ2 m、外径65 mm、シャフト径24 mm、ピッチ60 mmであり、8 rpmで回転させた。

この装置において、供給口Aから上記重合スラリーを510 g/分で連続的に供給し、上向管2の上端から約500 mmの位置にある供給口Fからはアセトン

を220g／分の速度で導入した。100kgの重合スラリー（PPS16.4kg、NaCl 17.8kg、NMP56.9kg）をこの条件で洗浄したところ、上向管2の上端から約100mmの位置にある排出口GからはPPS15.8kg、NaCl 17.3kgがウェットケーキ状態で回収された（PPSの回収率96%、NaClの回収率97%）。この洗浄に要したアセトンの使用量はPPS重量に対して2.7倍となった。ウェットケーキを分析したところ、PPS34.7重量%、NaCl 38.0重量%、NMP0.15重量%、p-DCB0.06重量%で残りの主成分はアセトンであった。一方、下向管1の上端から約900mmの位置に設けた排出口Bから排出された洗浄廃液中には、150μm以上のPPS粒子は存在しなかった。5A濾紙で洗浄廃液を濾過した結果、濾紙上には1.2kgのウェットケーキが残った。このうち、副生結晶アルカリ金属塩重量は0.3kg、PPSは0.5kgであった。

上記で排出口Gから排出されたウェットケーキに、PPS成分が15重量%となるようにPPSの3.8倍量（60kg）の水を加えて水スラリーとし（リスラリー）、本質的に上記した同様の寸法ならびに運転条件の第1図に示す構成の装置により該水スラリーを処理した。

すなわち、上記水スラリーを、供給口Aから540g／分、供給口Fから水を250g／分の流量で、それぞれ連続的に供給した。100kgの水スラリー（PPS15kg、NaCl 16.4kg）をこの条件で洗浄したところ、排出口Gからは14.9kgのPPSをウェットケーキ状態で回収した（PPSの回収率99%）。この洗浄条件における水の使用量はポリマーに対して3.1倍になり、リスラリーに使用した3.8倍の水とあわせるとポリマー重量に対して使用した水は計6.9倍である。得られたウェットケーキを分析したところ、PPS成分は31.2重量%、アセトン0.5重量%で残りの主成分は水であった。ここで得られたウェットケーキを105℃のオーブンで13時間乾燥した。この乾燥粒子の中に含まれるNMP濃度は200ppm、Na<sup>+</sup>は1300ppm、ポリマーの降温結晶化温度は185℃となった。2回の連続洗浄操作で回収されたPPSは重合スラリー中のPPSの95%であった。

（実施例1-2）

上記実施例1-1で得られた水洗後のウェットケーキを、引き続いて第1図に示され且つ上記実施例1と同様の寸法であるが、更に上向管2の下端部から500mmの位置に供給口Cを設けた装置を用い、更にスクリュー6を10rpmで

回転させて処理した。すなわち、供給口Aからはウェットケーキを260g／分(ポリマー81g／分)の流量で供給し、供給口Fからは200g／分の水を、供給口Cからはこの洗浄水に対して0.3重量%の割合となるように濃度80重量%の酢酸を0.75g／分の流量で、それぞれ連続的に供給した。この結果、5 使用した水はポリマーに対して2.5倍、使用した酢酸はポリマー100gに対して0.74gの割合となった。得られたウェットケーキを105°Cのオーブンで13時間乾燥した結果、降温結晶化温度は248°Cとなった。

(比較例1-1)

上記で得た重合スラリー2700g(PPS443g、NaCl 481g、10 NMP1536g)をまず150μmの目開きのスクリーンで篩分して粒状ポリマーを分離・回収し、1000gのウェットケーキを得た。このウェットケーキ中のPPSは40重量%であった。このウェットケーキに2000gのアセトンを加え、常温にて攪拌し同様な操作で篩分した。篩分後のケーキ中のPPS含有量は50%であった。同様の操作をあと2回繰り返してポリマーを洗浄した。使用したアセトンの総量はポリマー重量に対し15倍となった。このアセトン洗浄後に得られたウェットケーキ中のNMPは0.2wt%であった。このウェットケーキを上記のアセトン洗浄と同様な操作によって、次に水洗浄を5回繰り返した(使用した水の総量は10000gでポリマー重量の22.6倍)。この後、20 脱液して得られたウェットケーキを105°Cのオーブンで13時間乾燥した。この結果、400gのPPSが得られ(PPSの回収率90%)、この乾燥粒子の中に含まれるNMP濃度は220ppm、Na<sup>+</sup>は1700ppm、ポリマーの降温結晶化温度は185°Cとなった。

また篩分により分離された副生結晶アルカリ金属塩からも同様にNMPを回収する為に、アセトン洗浄での濾液をスクリーンの変わりに5Aろ紙を用いて固液25 分離し330gのウェットケーキを得た。この中の副生結晶アルカリ金属塩重量は220g、PPSは40gであった。ここにアセトン1000gを加え攪拌後、再度脱液した。脱液後乾燥し得られた固体分に付着していたNMPは5000ppmであった。ここで使用したアセトンの総量はポリマーに対し約17.5倍である。水は25倍である。

30 (比較例1-2)

比較例1-1において水洗浄5回後に得られたウェットケーキ(PPS400g)に2000gの水を加え、さらに加えた洗浄水に対する酢酸濃度が0.3%

5 になるように 6 g の酢酸を加えてから攪拌してポリマーを洗浄した。洗浄後、 1 50  $\mu\text{m}$  の目開きの網で脱液し、残ったウェットケーキに再び 2000 g の水を加えて攪拌洗浄し、脱液した。もう一度、この洗浄操作を繰り返した後、得られたウェットケーキを 105 °C のオーブンで 13 時間乾燥した結果、乾燥したポリマーの降温結晶化温度は 248 °C となった。この洗浄で使用した水はポリマーに対して 15 倍、使用した酢酸はポリマー 100 g に対して 1.5 g の割合となつた。

#### (比較例 1-3)

10 比較例 1-1において水洗浄 5 回後に得られたウェットケーキ (PPS 400 g) に 2000 g の水を加え、さらに 2.96 g の酢酸を加えてから攪拌してポリマーを洗浄した。洗浄後、150  $\mu\text{m}$  の目開きの網で脱液し、残ったウェットケーキに再び 2000 g の水を加えて攪拌洗浄し、脱液した。もう一度、この洗浄操作を繰り返した後、残ったウェットケーキを 105 °C のオーブンで 13 時間乾燥した結果、乾燥したポリマーの降温結晶化温度は 194 °C となった。この洗浄で使用した水はポリマーに対して 15 倍、使用した酢酸はポリマー 100 g に対して 0.74 g の割合である。

#### (実施例 2)

20 実施例 1-1で使用したのと同じ重合スラリーを第 1 図の装置で連続して処理した。この装置において、下向管 1 は、攪拌機を有しない直管部のみで、その内径が 70 mm で全長が 1 m の垂直中空管とした。また、上向管 2 は、傾斜角  $\alpha = 20$  度、内径 70 mm、長さ 3 m の中空管であり、スクリュー 6 は、長さ 3 m、外径 65 mm、シャフト径 24 mm、ピッチ 60 mm であり、5 rpm で回転させた。また、重合スラリーの供給を、かき揚げ用スクリューを内部に有する上向管 (第 1 図の H の位置) に直接に供給した。重合スラリー供給量は 250 g / 分で、アセトンは第 1 図の F (上向管 2 の上端より約 1000 mm) の位置より 200 g / 分の速度で導入供給した。100 kg の重合スラリー (PPS 16.4 kg, NaCl 17.8 kg, NMP 56.9 kg) をこの条件で洗浄したところ、上向管 2 の上端より約 100 mm の位置にある排出口 G からは、528.8 kg のウェットケーキが得られた。これを分析すると PPS 15.7 kg, NaCl 17.3 kg, NMP 0.076 kg, pDCB 0.015 kg で残りの主成分はアセトンであった。PPS 回収率は 96%、NaCl 回収率は 97% であった。この時、洗浄に要したアセトンの使用量は PPS 重量に

対して4.9倍であった。

一方、排出口Bから排出された洗浄廃液中にはPPS 0.7kgとNaCl 0.5kgが含まれていた。

(実施例3)

5 実施例2で使用したのと同じ重合スラリー100kg (PPS 16.4kg, NaCl 17.8kg, NMP 56.9kg) に洗浄溶剤であるアセトン40kgを予め混合し、第1図の装置の下向管1の頂部Aより350g/分で連続して供給した。アセトンは100g/分で第1図の供給口Fから供給した。その他の条件は実施例2と同じとした。

10 このとき、排出口Gからは、51.5kgのウェットケーキが得られた。これを分析すると、PPS 15.8kg, NaCl 17.2kg, NMP 0.1kg, pDCB 0.015kg, 残りがアセトンであった。PPSの回収率は96%、NaClの回収率は97%である。一方、排出口Bから排出された洗浄廃液中にはPPS 0.6kg、NaCl 0.6kgが含まれていた。

15 (参考例)

同様の重合スラリーを洗浄溶剤であるアセトンの一部を予め混合し、第1図の装置で連続して処理した。このとき、洗浄溶媒として向流で供給するアセトンは使用せずに、装置を固液分離装置として使用した。

100kgの重合スラリー (PPS 16.4kg, NaCl 17.8kg, NMP 56.9kg) を、重合スラリー/アセトン=250/130の重量比で予め混合して、その混合物を380g/分の速度で第1図の装置の下向管1の頂部Aに供給した。排出口Gからは、PPS 15.9kg、NaCl 17.4kgが回収された (PPS回収率97%、NaCl回収率98%)。このとき、洗浄に要したアセトンの使用量はPPS重量に対して3.1倍であった。このウェットケーキを分析したところ、PPS 28.3重量%、NaCl 23.0重量%、NMP 20.3重量%、pDCB 0.14重量%で残りの主成分はアセトンであった。

[産業上の利用可能性]

30 上記実施例および比較例の結果からも明らかのように、本発明によれば (イ) 工業的に問題のある篩別工程を本質的工程として含むことなく、(ロ) 少ない洗浄液使用量でPAS粒子を効率的に洗浄し、且つ高価な反応溶媒である極性有機

溶媒の効率的な回収ならびに副生アルカリ金属塩の効率的除去をも視野に入れた、工業的に有効なポリアリーレンスルフィド連続洗浄方法あるいはポリアリーレンスルフィド重合スラリーの処理方法が提供される。

## 請求の範囲

1. 極性有機溶媒中で硫化アルカリ源とジハロゲン芳香族化合物とを反応させて得たポリアリーレンスルフィド粒子、副生アルカリ金属塩および極性有機溶媒を含む重合スラリーを、洗浄液と連続的に向流接触させる洗浄工程を特徴とするポリアリーレンスルフィドの連続洗浄方法。

2. 前記洗浄工程が、ポリアリーレンスルフィド粒子を上向流で移動させて洗浄液と向流接触させる工程を含む請求の範囲第1項記載の方法。

10

3. 前記洗浄工程が、ポリアリーレンスルフィド粒子を、まず下向流で移動させて洗浄液と向流接触させる前工程と、上向流で移動させて洗浄液と向流接触させる後工程とからなる請求の範囲第2項記載の方法。

15

4. 後工程が搬送スクリューを設けた傾斜管中で行われる請求の範囲第3項記載の方法。

20

5. 後工程においてポリアリーレンスルフィド粒子の上向流の途中で、洗浄液を導入しポリアリーレンスルフィド粒子と接触開始させる請求の範囲第3項または第4項記載の方法。

25

6. 前記洗浄工程を、下向管部と、内側に搬送スクリューを設けた上向管部とを有する概ねV字状の管装置において行い、該管装置の上向管の概ね最下部近傍に前記重合スラリーを導入し、ポリアリーレンスルフィド粒子を洗浄液と向流接觸させ、上向管の頂部近傍から洗浄されたポリアリーレンスルフィド粒子とともに副生アルカリ金属塩を同伴回収するとともに下向管部の頂部近傍から洗浄液と極性有機溶媒の混合液を回収する請求の範囲第2項記載の方法。

30

7. 前記洗浄工程において、前記極性有機溶媒および水と相溶性を有し、且つ水よりも低沸点の有機溶媒を洗浄液として用いて、洗浄されたポリアリーレンスルフィド粒子とともに副生アルカリ金属塩を同伴回収した後、更に回収された副生アルカリ金属塩を同伴するポリアリーレンスルフィド粒子を水性洗浄液と連続

的に向流接触させて洗浄されたポリアリーレンスルフィド粒子を回収する第2の洗浄工程を有する請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の方法。

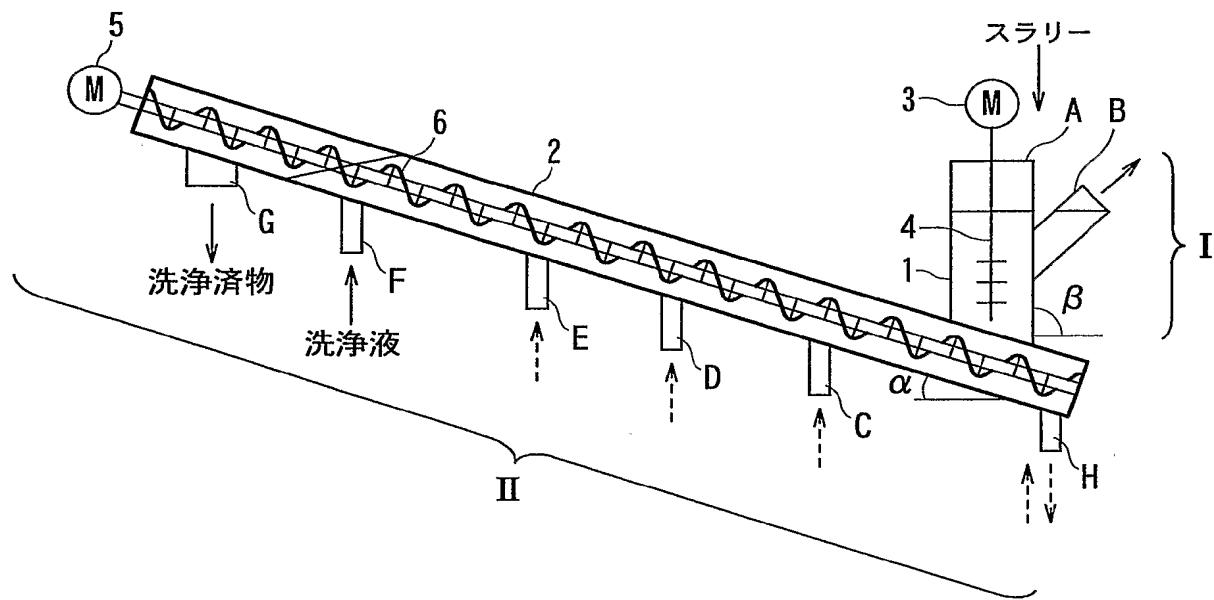
8. 洗浄されたポリアリーレンスルフィド粒子を、更に酸性洗浄液および水性洗浄液と順次向流接触させて洗浄する第3および第4の洗浄工程を有する請求の範囲第1項に記載の方法。

9. 前記洗浄工程に先立って、下向管部と、内側に搬送スクリューを設けた上向管部とを有する概ねV字状の管装置の下向管頂部近傍に前記重合スラリーを導入し、上向管の頂部近傍から極性有機溶媒を低減した重合スラリーを回収する予備（固液分離）工程を置き、該極性有機溶媒を低減した重合スラリーを洗浄工程に供給する請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の方法。

10. 洗浄工程に先立って、重合スラリーに洗浄液の一部を混合する予備工程を含む請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の方法。

11. 少なくとも2種類の固体粒子を分散液媒中に分散させてなるスラリーを、まず、いずれの固体をも溶解せず且つ分散液媒と相溶性のある第1の洗浄液と向流接触させて洗浄する第1の工程と、洗浄された前記少なくとも2種類の固体粒子を、該2種類の固体粒子のいずれかを選択的に溶解し且つ第1の洗浄液とも相溶性のある第2の洗浄液と接触させる第2の洗浄工程を有することを特徴とするスラリーの処理方法。

1/3

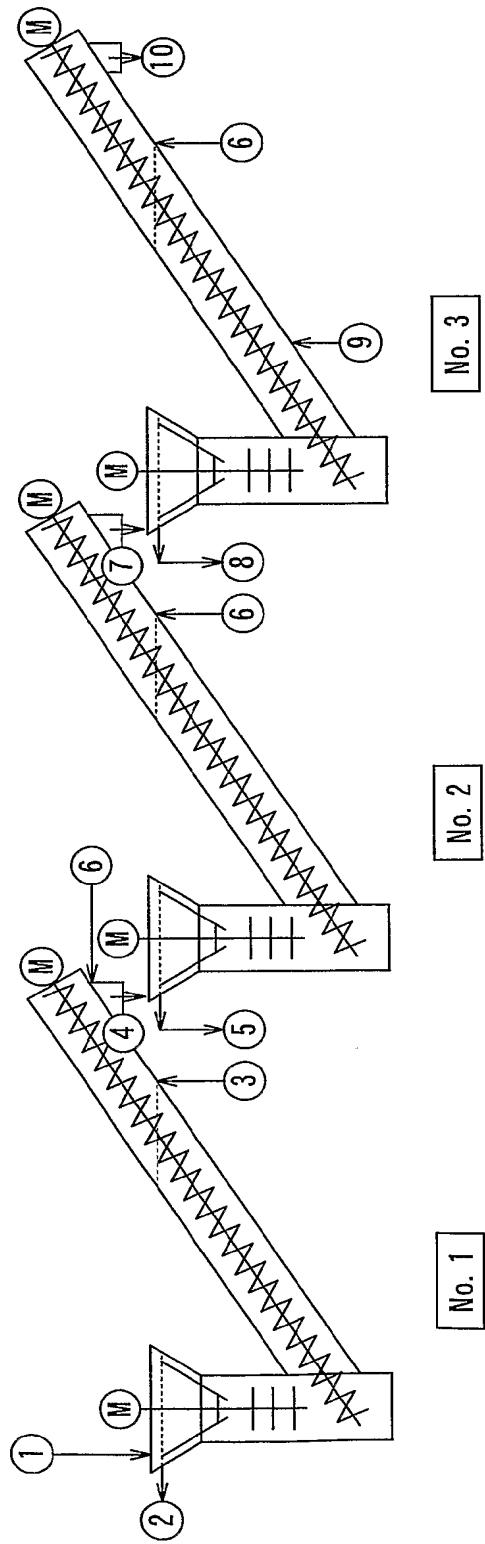


第1図

2/3

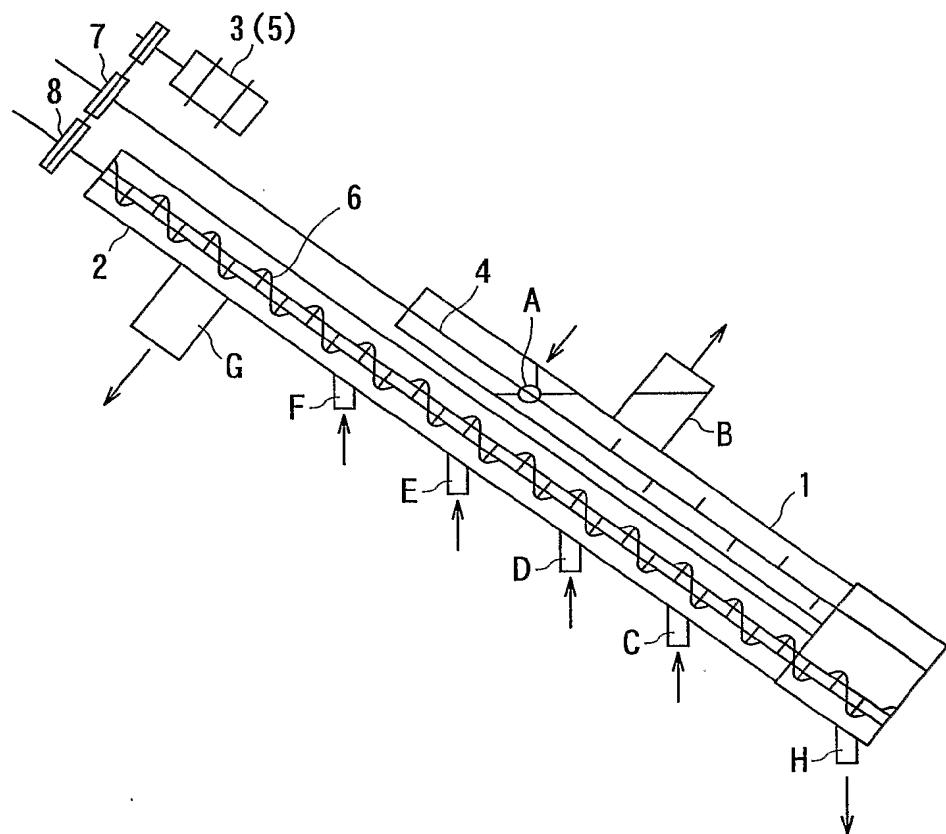
## 入出ロでの主成分(例)

1 PPS、NaCl、NMP、水	5 アセトン、水、NaCl	8 水、酸
2 NMP、アセトン、水	6 水	9 酸
3 アセトン	7 PPS、水	10 PPS、水
4 PPS、NaCl、アセトン		



第2図

3/3



第3図

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12513

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G75/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G75/02-75/04, C08G85/00, C08F6/00-6/28, C08J11/08,  
B01D11/00-12/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-86287 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 11 April, 1991 (11.04.91),	1, 10
Y	Claims; page 4, upper right column, lines 5 to 12 & EP 415258 A2	7-8, 11
A	JP 4-139215 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 13 May, 1992 (13.05.92), Claims; page 2, upper left column, line 18 to lower left column, line 16; page 7, lower right column, lines 6 to 11 (Family: none)	2-6, 9
Y	JP 2-102228 A (Kabushiki Kaisha Topuren), 13 April, 1990 (13.04.90), Claims; page 6, upper left column, lines 9 to 12 (Family: none)	7-8, 11
Y		7-8, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 February, 2003 (25.02.03)

Date of mailing of the international search report  
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP02/12513**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- I. Claims 1-10 relate to a method of continuously cleansing polyarylene sulfide.
- II. Claim 11 relates to a method of treating a slurry.

These two groups of inventions cannot be considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**     The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
                           No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C08G75/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C08G75/02-75/04, C08G85/00, C08F6/00-6/28,  
C08J11/08, B01D11/00-12/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-86287 A (出光石油化学株式会社) 1991. 0	1, 10
Y	4. 11, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第5行から第12行	7-8, 11
A	& EP 415258 A2	2-6, 9
	& US 5143554 A	
Y	JP 4-139215 A (出光石油化学株式会社) 1992. 05. 13, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第18行から左下欄第 16行、第7頁右下欄第6行から第11行 (ファミリーなし)	7-8, 11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 02. 03

## 国際調査報告の発送日

11.03.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J 3041



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2-102228 A (株式会社トープレン) 1990. 0 4. 13, 特許請求の範囲、第6頁左上欄第9行から第12行 (ファミリーなし)	7-8, 11

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

- I. 請求の範囲1-10はポリアリーレンスルフィドの連続洗浄方法に関するものである。
- II. 請求の範囲11はスラリーの処理方法に関するものである。

そして、これらの2つの発明群が単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であると認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。

[Quick Search](#)[Advanced Search](#)[Number Search](#)[Last results](#)[My patents list](#)[Classification Search](#)[Get assistance](#)[Contact us](#)[Help: the description sometimes in French or German, or some other language?](#)[How are I search in the text of the description?](#)[Can I print and/or download the complete text?](#)[How can I view the chemical structures in the full text?](#)

## METHOD OF CONTINUOUSLY CLEANSING POLYARYLENE SULFIDE

[Translate this text](#)**Description of corresponding document: EP1452555****[TECHNICAL FIELD]**

[0001] The present invention relates to a process for treating a slurry containing at least two types of solid particles, particularly a process for effectively washing a polymerize slurry containing polyarylene sulfide particles obtained by reacting an alkali sulfide source and an aromatic dihalide compound in a polar organic solvent, or an effective process for treating such a polymerize slurry.

**[BACKGROUND ART]**

[0002] A polyarylene sulfide (PAS) resin as represented by polyphenylene sulfide is an engineering plastic excellent in heat resistance, chemical resistance, non-flammability, electrical properties and mechanical properties, and is widely used as materials for fiber, films, injection molding and extrusion. The production of a PAS resin through a process of reacting an aromatic dihalide compound and an alkali metal sulfide in an organic polar solvent, such as N-methylpyrrolidone (NMP), is described, e.g., in Japanese Patent Publication (JP-B) 52-12240. According to the process, a polymerization system in a high-temperature state is withdrawn by flushing into a vessel under a normal or reduced pressure, and is then subjected to recovery of the solvent, washing and drying to recover the resin, thereby finally obtaining a powdery resin product having particle sizes of from several  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ . The powdery resin in a dry state is liable to be scattered as dust and is difficult to handle because of a small bulk density. Particularly, the powdery resin is liable to show inferior production efficiency because of a lowering in throughput at the time of melt extrusion. Further, a PAS resin is generally provided with a level of melt viscosity necessary for processing through so-called hot cross-linking in a step after the drying, so that the PAS resin is liable to exhibit inferior mechanical or physical properties than linear polymers.

[0003] Japanese Laid-Open Patent Application (JP-A) 59-49232 has disclosed a process for processing particulate PPS, and in its Examples, the polymerize is discharged into water, and precipitated polymer beads are recovered and subjected to a repetition of washing with warm water.

[0004] For a similar resin, JP-A 61-255933 has disclosed a process for treating a polymerize slurry obtained in the polymerization step and containing a particulate PAS. The treating process includes (1) a step wherein a polymerize slurry containing polyarylene sulfide particles, by-produced crystalline and dissolved alkali chloride and arylenesulfide oligomers together with the liquid component principally comprising N-methylpyrrolidone, is subjected to sieving for separation into polyarylene sulfide particles and a slurry containing crystallized alkali chloride, (2) a step wherein the slurry containing crystallized alkali chloride is subjected to solid-liquid separation to recover crystallized alkali chloride, while the liquid component is distilled to recover N-methylpyrrolidone, (3) a step of washing the polyarylene sulfide particles with an organic solvent, such as acetone, and water, and (4) a step of distilling the organic solvent, washing liquid to recover the organic solvent.

[0005] JP-A4-139215 has disclosed a process for washing polyarylene sulfide, wherein polyarylene sulfide particles recovered by sieving from a polymerize slurry are successively washed with an organic solvent, such as acetone, having a lower boiling point than water, miscible with water and polar organic solvent in the polymerize slurry, and then with water.

[0006] The above-mentioned conventional processes for recovery by washing of product polyarylene sulfide particles from a polymerize slurry involve an essential problem accompanying a principal step comprising separation and recovery of polyarylene sulfide particles from the polymerize slurry relying on sieving or filtration.

[0007] More specifically, in any of the above-mentioned processes, an objective polymerize slurry containing polyarylene sulfide particles obtained by reaction of an alkali sulfide source and an aromatic dihalide compound in a polar organic solvent, contains not only polyarylene sulfide particles having an average particle size on the order of 200-2000  $\mu\text{m}$ , as a principal object of recovery, but also a polar organic solvent, by-produced alkali metal salt fine particles, dissolved alkali metal salt and arylenesulfide oligomer. Such a large number of components in the polymerize slurry provide an essential difficulty in separation and recovery of product PAS particles, and particularly many problems are encountered in the above-mentioned separation-recovery process including the sieving or filtration as an essential step.

[0008] For example, the above-mentioned processes disclosed by JP-A 61-255933 and JP-A4-139215 both include a step of sieving the polymerize slurry by using a sieve having a mesh opening of ca.105  $\mu\text{m}$  so as to recover PAS particles on the sieve while transferring the by-produced alkali metal salt fine particles to the filtrate liquid. It is inevitable to lose PAS particles having particle sizes passing through the sieve mesh opening, and if the mesh opening is decreased so as to reduce the loss, the separation between the PAS particles and the alkali metal salt fine particles becomes difficult and requires an excessively long time for the filtration, thus making the process commercially unfeasible. Further, the processes are also accompanied with much difficulty in recovery of the polar organic solvent that is a costly reaction solvent from the filtrate liquid containing the by-produced alkali metal salt fine particles.

**[DISCLOSURE OF INVENTION]**

[0009] A principal object of the present invention is to provide a process which does not include a commercially problematic sieving step as an essential step but can effectively recover PAS particles from a polymerize slurry as mentioned above.

[0010] Another object of the present invention is to provide a process for treating a PAS polymerize slurry which also takes into account effective recovery of a polar organic solvent that is a costly reaction solvent, and allows effective separation and removal of by-produced alkali metal salt.

[0011] Another object of the present invention is to provide a process for effectively washing PAS particles with a reduced amount of washing liquid.

[0012] A further object of the present invention is to provide an effective process for treating a slurry containing at least two types of solid particles, like a PAS polymerize slurry as mentioned above.

[0013] According to our study for accomplishing the above-mentioned objects, it has been found very effective to adopt a process including continuous countercurrent contact with a washing liquid for recovering PAS particles from a polymerize slurry containing the PAS particles.

[0014] Thus, according to the present invention, there is provided a process for continuously washing PAS, comprising: a washing step of subjecting a polymerize slurry to continuous countercurrent contact with a washing liquid, said polymerize slurry containing PAS particles, a by-produced alkali metal salt and a polar organic solvent and obtained through a reaction of an alkali sulfide source and an aromatic dihalide compound in the polar organic solvent.

[0015] More specifically, it has been found that the above-mentioned washing process or PAS polymerize slurry treatment process including countercurrent contact with a washing liquid is not only industrially excellent in that it allows continuous processing of the polymerize slurry but also capable of reducing the loss of PAS fine particles as encountered in recovery by sieving separation from by-produced alkali metal salt fine particles. Further, according to a preferred embodiment of the continuous process for washing polyarylene sulfide according to the present invention, it becomes possible to achieve efficient recovery of the costly polar organic solvent and efficient removal by separation of the by-produced alkali metal salt.

[0016] According to another aspect of the present invention, there is provided a process for treating a slurry, comprising: subjecting a slurry comprising a dispersion liquid medium and at least two types of solid particles dispersed in the liquid medium to sequential washing steps including, a first washing step of washing the slurry by countercurrent contact with a first washing liquid which does not dissolve any of the solid particles but is miscible with the dispersion liquid medium, and a second washing step of bringing at least two types of solid particles into contact with a second washing liquid which selectively dissolves a part of the at least two types of solid particles and is also miscible with the first washing liquid. As a result it becomes possible to efficiently wash preferably one species of solid particles and efficiently treat the washing waste liquid.

#### [BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

Figure 1 is a schematic illustration of an embodiment of washing apparatus suitable for practicing a process of the invention.

Figure 2 is an illustration of representative materials appearing at respective inlets and outlets of an apparatus system including three units of the apparatus shown in Figure 1 in series for practicing a preferred embodiment of the process of the invention.

Figure 3 is a schematic illustration of another embodiment of washing apparatus suitable for practicing a process of the invention.

#### [BEST MODE FOR PRACTICING THE INVENTION]

[0018] Some preferred embodiments of the present invention are described with reference to the drawings.

[0019] Figure 1 is a schematic illustration of an embodiment of washing apparatus suitable for practicing a process of the present invention. Referring to Figure 1, the washing apparatus is roughly divided into a downward tube section 1 and an upward tube section 2 for flowing PAS particles downwards and upwards, respectively. The downward tube section 1 and the upward tube section 2 comprise hollow tubes 1 and 2, respectively. Inside the downward tube 1 is disposed a stirrer 4 driven by a motor 3, and inside the upward tube 2 is disposed a screw 6 driven by a motor 5 for carrying or scooping up the PAS particles. The apparatus is provided with a supply port A and a discharge port at positions arbitrarily selected from A to H. More specifically, A is provided a supply port for a material to be washed, F, a principal supply port for a washing liquid, G, a discharge port for washed PAS particles, B, a discharge port for a washing waste liquid, C, D and E, optionally provided auxiliary supply ports for washing liquids, and H, an optionally provided temporary discharge port. An auxiliary supply port can also be provided between the PAS particle discharge port G and the principal washing liquid supply port F, or/and to the downward tube section 1.

[0020] The downward tube 1 is vertical and the upward tube 2 is inclined in the embodiment of Figure 1, but each of them can be either vertical or inclined. In the downward tube 1, depending on a specific gravity difference between the PAS and by-produced alkali metal salt particles and the washing liquid, the particles descend and the washing liquid ascends to cause countercurrent contact or sedimentation between them. In order to prevent localized flow or channeling of the ascending washing liquid, it is preferred to effect mild stirring by the stirrer 4. It is however possible to omit the stirrer 4 if the stirring effect is not particularly expected. On the other hand, in the upward tube 2, particles inclusive of the PAS particles are carried up by the screw 6 while being washed with the washing liquid. In order to provide a good harmonization between the conveyability of the particles by the carrying-up and the washing effect, the upward tube 2 may be inclined with respect to the horizontal plane at an angle alpha, which may be appropriately selected from a range of generally 1-90 deg, preferably 5-60 deg, further preferably 15-45 deg. The downward tube 1 can also be inclined with respect to the horizontal plane at an angle beta appropriately selected from a range of 1-90 deg, preferably 5-90 deg, for the purpose of moderation of the sedimentation velocity, improving the washing efficiency, or providing a compact apparatus in combination with the upward tube 2.

[0021] The apparatus of Figure 1 may generally be operated as an open system under the atmospheric pressure, but can be placed under an elevated or reduced pressure.

[0022] PAS polymerize slurry supplied through the port A is first described.

[0023] PAS polymerize slurry to be processed or treated by the present invention is a polymerize slurry containing polyarylene sulfide particles, a by-produced alkali metal salt and a polar organic solvent and obtained through a reaction of an alkali sulfide source and an aromatic dihalide compound in the polar organic solvent.

##### (a) Polar organic solvent

The polar organic solvent may, for example, include organic amide compounds, lactam compounds, urea compounds, and cyclic organic phosphorus compounds. Specific examples thereof may include N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N,N-diethylacetamide, N,N-dipropylacetamide, N,N-dimethylbenzamide, caprolactam, N-methyl-caprolactam, N-ethylcaprolactam, N-isopropylcaprolactam, N-isobutylcaprolactam, N-n-propylcaprolactam, N-n-butylcaprolactam, N-cyclohexyl-caprolactam, N-methyl-2-pyrrolidone, N-isobutyl-2-pyrrolidone, N-n-propyl-2-pyrrolidone, N-n-butyl-2-pyrrolidone, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone, N-methyl-3-methyl-2-pyrrolidone, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone, N-ethyl-3-methyl-2-pyrrolidone, N-methyl-3,4,5-trimethyl-2-pyrrolidone, N-methyl-2-piperidone, N-isopropyl-2-piperidone, N-methyl-2-piperidone, N-ethyl-2-piperidone, N-isopropyl-2-piperidone, N-methyl-6-methyl-2-piperidone, N-methyl-3-ethyl-2-piperidone, tetramethylurea, N,N-dimethylethyleneurea, N,N-dimethylpropyleneurea, 1-methyl-1-oxosulfolane, 1-ethyl-1-oxosulfolane, 1-phenyl-1-oxosulfolane, 1-methyl-1-oxosulfolane, 1-n-propyl-1-oxosulfolane, and 1-phenyl-1-oxosulfolane.

The polar organic solvents may be used singly or in mixture of two or more species.

Among the various polar organic solvents, aprotic organic amides and lactams are preferred, and among these, N-alkyllactams and N-alkylpyrrolidones are preferred, of which N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) is particularly suitable.

##### (b) Alkali sulfide source

The alkali sulfide source (compound) is a material functioning as a sulfur source for the product PAS. Examples thereof include alkali sulfides and also alkali hydrosulfides. More specifically, examples of alkali sulfides may include lithium sulfide, sodium sulfide, potassium sulfide, rubidium sulfide, and cesium sulfide. Among these, sodium sulfide and lithium sulfide are preferred, and sodium sulfide is particularly preferred. Further, examples of alkali hydrosulfides may include lithium hydrosulfide, sodium hydrosulfide, potassium hydrosulfide, rubidium hydrosulfide, calcium hydrosulfide and cesium hydrosulfide. Among these, sodium hydrosulfide and lithium hydrosulfide are preferred, and sodium hydrosulfide is particularly preferred. In the case of using an alkali hydrosulfide, it is preferred to co-use an alkali hydroxide.

##### (c) Aromatic dihalide compound

Examples of the aromatic dihalide compound as a starting monomer may include dihalobenzenes, such as m-dihalobenzene and p-dihalobenzene, alkyl-substituted dihalobenzenes and cycloalkyl-substituted dihalobenzenes, such as 2,3-dihalotoluene, 2,5-dihalotoluene, 2,6-dihalotoluene, 3,4-dihalotoluene, 2,5-dihaloxylene, 1-ethyl-2,5-dihalobenzene, 1,2,4,5-tetramethyl-3,6-dihalobenzene, 1-normethyl-2,5-dihalobenzene and 1-cyclohexyl-2,5-dihalobenzene, aryl-substituted dihalobenzenes, such as 1-phenyl-2,5-dihalobenzene, 1-benzyl-2,5-dihalobenzene, and 1-p-tolyl-2,5-

halobenzene, dihalobiphenyls, such as 4,4'-dihalobiphenyl, dihalophthalenes, such as 1,4-dihalophthalene, 1,6-dihalophthalene and 2,6-dihalophthalene, 3,5-dihalobenzoic acid, 4,4'-dihalophenyl ether, 4,4'-dihalophenyl sulfoxide.

The two halogen elements in these aromatic dihalide compounds may respectively be fluorine, chlorine, bromine or iodine, and may be identical or different from each other.

Among the above-mentioned aromatic dihalide compounds, dihalobenzenes are preferred, and one principally comprising p-dichlorobenzene is particularly preferred.

(d) Reaction

As for the reaction processes using the respective components described above, those known for producing PAS may appropriately be adopted, but processes capable of providing PAS particles having an average particle size of 100  $\mu\text{m}$  or larger are desirably used. For example, a process disclosed in JP-A1-7322 may be used. In the process, an alkali sulfide source and an aromatic dihalide compound is subjected to two stages of polymerization in a polar organic solvent. More specifically, one mol of charged alkali sulfide source is first reacted with an aromatic dihalide compound at 180-235 DEG C in a medium comprising 0.2-5 liters of polar organic solvent and 0.5-2.4 mols of water until a conversion of 50-95 mol% of the aromatic dihalide compound, and is then further reacted at 245-290 DEG C after addition of further water so as to provide 2.5-7.0 mols of water per mol of the charged alkali sulfide source, thereby producing particulate PAS.

According to this process, it is possible to obtain a polymerize slurry which is substantially free from PAS particles having particle sizes of below 100  $\mu\text{m}$  and in which most of by-produced alkali metal salt is precipitated as fine particles providing an average particle size of ca. 5-100  $\mu\text{m}$ .

[0024] According to a particularly preferred embodiment,  $\text{Na}_2\text{S}$  or  $\text{NaHS}$  (+  $\text{NaOH}$ ) is used as the alkali sulfide source, p-dichlorobenzene is used as the aromatic dihalide compound and NMP is used as the polar organic solvent, to provide a PAS polymerize slurry containing, in addition to product PPS particles, crystalline  $\text{NaCl}$ , dissolved  $\text{NaCl}$ , phenylene sulfide oligomer and paradichlorobenzene, together with the solvent NMP and water.

[0025] Now, several embodiments for treating a polyarylene sulfide polymerize slurry as described above in the washing apparatus of Figure 1, are described.

(First embodiment)

[0026] In a most basic embodiment using an apparatus of Figure 1 placed in an open atmospheric pressure system, a polymerize slurry is supplied from the supply port A and water is supplied as a washing liquid from the principal washing liquid supply port F, whereby washed PAS particles are discharged out of the discharge port G, and an aqueous waste fluid containing NMP, dissolved  $\text{NaCl}$ , dissolved phenylene sulfide oligomer and paradichlorobenzene, is discharged out of the discharge port B.

[0027] More specifically, solid matter principally comprising PAS particles, crystalline  $\text{NaCl}$ , etc., in the PAS polymerize slurry supplied from the supply port A, is caused to flow down or descend preferably under mild stirring by means of stirring blades 4 through the downward tube 1 to reach the bottom of the tube 1, from which the solid matter is scooped up by a screw 6 rotated in the upward tube 2 while it is caused to countercurrently contact water supplied from the supply port F and the accompanying crystalline alkali metal salt is washed out therefrom. The solid matter is separated from water during further ascending in the tube 2 to be discharged out of the discharge port G and is dried thereafter to provide PAS particles. On the other hand, water as the washing liquid supplied from the supply port F dissolves the crystalline alkali metal salt accompanying the PAS particles and is accompanied with the dissolved alkali metal salt while extracting the polar organic solvent absorbed with the polyarylene sulfide particles. Then, the water is discharged out of the port B together with the polar organic solvent and arylene sulfide oligomer in the polymerize slurry. The washing waste fluid is separated into respective components according to an ordinary method, such as distillation.

[0028] This embodiment generally utilizes the effective scrubbing function alone of the countercurrent washing apparatus of Figure 1. As a result, the PAS particles discharged out of the port G can receive a sufficient washing effect, but this embodiment involves a difficulty that the presence of the alkali metal salt such as  $\text{NaCl}$ , dissolved in the washing waste fluid makes difficult the distillation for separating the respective components in the waste fluid. Particularly, it is very difficult to economically separate and recover the polar organic solvent from a mixture of the polar organic solvent which has a higher boiling point than water and is therefore withdrawn from the bottom of the distillation column together with the alkali metal salt and arylene sulfide oligomer.

(Second embodiment)

[0029] In a further preferred embodiment of the present invention, two units of the washing apparatus shown in Figure 1 are disposed in series, and the polymerize slurry is subjected to a two-stage washing process.

[0030] More specifically, in a first washing unit, similarly as in the above embodiment, the polymerize slurry is supplied from the port A, and from the port F is supplied a washing liquid comprising a polar organic solvent (e.g., acetone or methanol, hereinafter represented by acetone) which is miscible with water and the polar organic solvent (hereinafter represented by NMP) in the polymerize slurry and has a lower boiling point than water, whereby NMP is principally extracted and washed out from the particulate PAS (hereinafter represented by PPS) to discharge a wet cake of PPS particles accompanied with the crystalline alkali metal salt (hereinafter represented by  $\text{NaCl}$ ) out of the port G. On the other hand, from the port B is discharged a washing waste fluid principally comprising acetone, water and NMP.

[0031] Further, in a second washing unit also having a structure substantially similar as the one shown in Figure 1, the wet cake of PPS particles discharged out of the port G and accompanied with the crystalline  $\text{NaCl}$  is supplied from the port A, and water is supplied from the port F as a washing liquid. As a result, principally in the process of the wet cake moving through the upward tube 2, the accompanying crystalline  $\text{NaCl}$  is removed by dissolution and the absorbed acetone is removed by extraction, respectively with water, from the PPS particles, whereby a wet cake of PPS particles substantially wetted with water alone is discharged out of the port G and then dried to provide product PPS particles. On the other hand, from the port B is discharged a washing waste fluid comprising water, recovered acetone and dissolved  $\text{NaCl}$  as major components. If this washing waste fluid is subjected to distillation, acetone is recovered from the column top, and from the column bottom is discharged aqueous  $\text{NaCl}$  solution which can be discharged as it is without further solid-liquid separation.

[0032] On the other hand, the washing waste fluid discharged out of the port B of the first washing unit comprises acetone, water and NMP as major components and a very small amount of dissolved  $\text{NaCl}$ , and therefore can be subjected to distillation without a substantial lowering in efficiency. More specifically, in the distillation column, acetone, water and NMP are distilled out respectively from top parts, and a small amount of NMP containing high-boiling point matter is withdrawn as bottom residue liquid at appropriate time from the bottom.

(Third embodiment)

[0033] In a further preferred embodiment, a third washing unit also having a structure substantially similar as the one shown in Figure 1, is used to treat with an acid the wet cake of PPS particles discharged out of the port G of the second washing unit in Second embodiment described above. The acid treatment is effective for increasing crystallization temperature and crystallization speed as preferable features of product PPS particles as described in JP-A62-48728 and JP-A7-118389.

[0034] More specifically, in this embodiment, with reference to Figure 1 again, the wet cake of PPS particles discharged out of the port G of the second washing unit is supplied from the port A of the third washing unit. On the other hand, from a port C of the third washing unit is supplied a solution of an acid (e.g., an inorganic acid, such as hydrochloric acid, sulfuric acid or phosphoric acid, a salt of

strong acid and weak base, such as ammonium chloride, or an organic acid, such as acetic acid or formic acid, in water or a solvent mixture of water as a major ingredient with a water-miscible solvent such as alcohol, and from a port F is supplied water, respectively as washing liquids. As a result, the PPS particles supplied from the port A are treated with the acid introduced through the port C while descending through the downward tube 1 and ascending in a section up to the supply port C of the upward tube 2, and are washed with water introduced through the port F while further ascending through the upward tube 2, followed by water draining on further ascending and discharging out of the port G as a wet cake, which is then dried to be recovered as the product of acid-treated PPS particles. The washing liquid from the discharge port B is a diluted acid that can be introduced into an acid recovery section or can be discharged out of the system as it is because it is substantially harmless.

[0039] The distribution of major components flowing into and out of the system may be summarized as shown in Figure 2. The disposition of each washing unit is laterally reversed from the one shown in Figure 1, but this is of course not a substantial difference.

[0040] Incidentally, in the apparatus system shown in Figure 2, the top portion of each washing unit is enlarged like a hopper. This modification is effective for facilitating the introduction of feed materials and the separation of the feed and the washing waste fluid, and may also be applied to the washing apparatus shown in Figure 1.

#### (Fourth embodiment)

[0041] The process for washing treatment of PAS (represented by PPS) according to Third embodiment above can be practiced essentially with the washing apparatus of Figure 1 alone if the upward tube 2 is elongated.

[0042] More specifically, in this embodiment, with reference to Figure 1 again, the polymerinate slurry is supplied from the port A, and the PPS particles therein are successively washed with acetone supplied from the port C, water supplied from the port D, acid supplied from the port E and water supplied from the port F, and after water draining, are discharged out of the port G as a wet cake containing substantially water alone, followed by drying, to be recovered as an acid-treated particulate PPS product.

[0043] According to this embodiment, however, a washing waste fluid containing dissolved NaCl and NMP in addition to washing liquids including water, acetone and acid, is discharged out of the port B. This embodiment therefore leaves a difficulty in recovering acetone and NMP.

#### (Fifth embodiment)

[0044] However, the effects of washing and washing waste fluid recovery attained in Third embodiment can be substantially similarly accomplished by a series of two units (not three units as in Third embodiment) including first and second washing units each having a substantially similar structure as shown in Figure 1. More specifically, in the first washing unit according to this embodiment, acetone is supplied from the principal washing liquid supply port F, and the operation and function of the first washing unit are quite identical to those of the first washing unit in Third embodiment. Then, the washed PAS particles accompanied with NaCl and discharged out of the port G of the first washing unit are supplied to the second washing unit, wherein the PAS particles are successively washed with water, acid and water supplied from the ports C, D (or E) and F, respectively, to be discharge out of the port G, followed by drying, to provide an acid-treated particulate PAS product. On the other hand, a washing waste fluid comprising water, acid and acetone is discharged out of the port B of the second washing unit, and the washing waste fluid can be easily separated by distillation so as to recover acetone from the column top and discharge acidic water from the column bottom.

#### (Sixth embodiment)

[0045] The apparatus of Figure 1 can be volumetrically compacted into an apparatus shown in Figure 3, wherein like parts are denoted by identical symbols and numerals as in Figure 1.

[0046] In the apparatus of Figure 3 according to this embodiment, a downward tube 1 is inclined and disposed adjacent to an upward tube 2, whereby the apparatus can be made compact as a whole. A stirrer 4 and a screw 6 are driven by a common motor 3 via pulleys 7 and 8, respectively, but of course can be arranged to be driven with separate motors.

[0047] It is believed easily understandable that the washing of PAS by the apparatus of Figure 3 can be substantially similarly accomplished as by the apparatus of Figure 1.

#### (Seventh embodiment)

[0048] In any of the above-described embodiments, the feed slurry is introduced into the washing apparatus from the supply port A. However, it is also possible to introduce the feed slurry from the supply port C, D or H. Several effects are attained by introducing the feed slurry from a lower part of the upward tube 2 compared with the case of introduction from the supply port A. More specifically, (1) it is possible to solve a problem that particles settled at the bottom of the downward tube section 1 are agglomerated with each other to cause a localized flow of the washing liquid. (2) The slurry introduced from the port C, D or H is immediately subjected to stirring by the screw 6, so that the washing liquid and the slurry can be mixed in a short time to quickly wet the surface of the PAS particles with the washing liquid. (3) The stirrer 4 in the downward tube section 1 is unnecessary, so that the downward tube 1 can be simplified, e.g., made smaller in size.

#### (Eighth embodiment)

[0049] It is also possible to blend a portion of washing liquid, e.g., acetone, with the feed PAS polymerinate slurry in advance. As a result, the surface of the particles in the feed slurry wetted with the washing liquid, such as acetone, whereby the difference in specific gravity between the solid and the liquid can be enlarged and the liquid viscosity can be lowered. Accordingly, the initial speed of sedimentation of the particles after the introduction of the polymerinate slurry to the supply port of the washing apparatus of Figure 1 becomes faster in case where acetone is blended with the polymerinate slurry than in the case of no blending, whereby the overall sedimentation speed until the completion of the sedimentation after the introduction of the polymerinate slurry into the downward tube can be increased in the case of blending of acetone with the polymerinate slurry.

#### (Ninth embodiment)

[0050] It is possible to subject the feed PAS polymerinate slurry to solid-liquid separation in advance of the introduction of the slurry to the supply port A, etc., of the washing apparatus of Figure 1. The solid-liquid separation may for example be accomplished by introducing the polymerinate slurry into the port A of an apparatus having a structure as shown in Figure A without particularly introducing a washing liquid to obtain a polymerinate slurry of a reduced polar organic solvent content, and again introducing the polymerinate slurry to a supply port A, etc., of a washing apparatus as shown in Figure 1. For the solid-liquid separation, it is also possible to apply ordinary means, such as sieving or centrifugation, in addition to the above. As a result, the proportion of the polar organic solvent in the slurry is reduced, whereby (1) the difference in specific gravity between solid and liquid is increased to provide a larger sedimentation speed of the particles, so that the diameter of the downward tube can be

reduced. (2) The amount of used washing liquid, such as acetone, can be reduced. A washing solvent, such as acetone, is relatively expensive and is therefore recovered by distillation, etc., of which the cost can be reduced according to this embodiment.

[Example]

[0047] Hereinbelow, the present invention will be described more specifically with reference to Examples and Comparative Examples.

&lang;&Preparation of polymerize slurry&rang;

[0048] A 200 liter-autoclave (reaction vessel) was charged with 60 kg of NMP and 38 kg of sodium sulfide penta-hydrate containing 46.30 wt % of sodium sulfide (Na<sub>2</sub>S), and after aeration with nitrogen gas, gradually elevated to a temperature of 200 DEG C under stirring within 3.5 hours to distill out 16.5 kg of water and 11 kg of NMP while 5.0 mols of H<sub>2</sub>S was removed by vaporization. Accordingly, the effective amount of Na<sub>2</sub>S remaining in the vessel after the dehydration step was 220.4 mols. The amount of the vaporized H<sub>2</sub>S corresponded to 2.22 mol % of the charged Na<sub>2</sub>S. After the dehydration step, the reaction vessel containing 220.4 mols of effective Na<sub>2</sub>S was cooled to 180 DEG C, and further charged with 24.35 kg of paradichlorobenzene (p-DCB) (p-DCB/Na<sub>2</sub>S=1.06 by mol), 28.15 kg of NMP, 1.63 kg of water (total water in the vessel)/Na<sub>2</sub>S=1.40 (by mol) and 133 g of NaOH (at a purity of 97%) so as to provide a total amount of NaOH in the vessel in a proportion of 6.00 mol % of the effective Na<sub>2</sub>S. Under stirring, the system was subjected to reaction for 4.5 hours at 220 DEG C, and on further continuation of stirring, further charged with 4.17 kg of pressurized water as a phase separation agent (total water in the vessel/Na<sub>2</sub>S=2.45 by mol), followed by heating to 255 DEG C and 2.0 hours of reaction. The total polymerization time amounted to 6.5 hours. After completion of the polymerization, the power supply to the heater was turned off, and the system was cooled to room temperature, whereby a polymerize slurry containing PPS particles having an average particle size of ca. 400 mu m.

(Example 1-1)

[0049] The above-obtained polymerize slurry was continuously processed by an apparatus having a structure essentially as shown in Figure 1. The apparatus included a downward tube 1 comprising a vertical hollow tube having an enlarged top portion and a straight tube portion of 70 mm in inner diameter giving a total length of ca. 1 m, and a stirrer 4 was rotated at 8 rpm. An upward tube 2 comprised a hollow tube of 70 mm in inner diameter and 2 m in length and was disposed at an inclination angle alpha = ca. 30dg. A screw 6 had a length of 2 m, an outer diameter of 65 mm, a shaft diameter of 24 mm and a pitch of 60 mm and was rotated at 8 rpm.

[0050] By using the apparatus, the above-described polymerize slurry was continuously supplied at a rate of 510 g/min from a port A, and acetone was introduced at a rate of 220 g/min from a port F disposed at a position of ca. 500 mm from the upper end of the upward tube 2. Under the conditions, 100 kg of the polymerize slurry (containing 16.4 kg of PPS, 17.8 kg of NaCl and 56.9 kg of NMP) was processed for washing, whereby 15.8 kg of PPS and 17.3 kg of NaCl were recovered in a wet cake state (PPS recovery rate: 96 %, NaCl recovery rate: 97%) from a port G disposed at a position of ca. 100 mm from the upper end of the upward tube 2. The weight of acetone used for the washing was 2.7 times the weight of PPS. As a result of analysis, the wet cake contained 34.7 wt % of PPS, 38.0 wt % of NaCl, 0.15 wt % of NMP, 0.06 wt % of p-DCB and the remainder principally comprising acetone. On the other hand, a washing waste fluid was discharged from a port B disposed at a position of ca. 900 mm from the upper end of the downward tube 1 and was found to be free from PPS particles of over 150 mu m. By filtration of the washing waste fluid with a No. 5A filter paper, 1.2 kg of wet cake remained on the filter paper including 0.3 kg of by-produced crystalline alkali metal salt and 0.5 kg of PPS.

[0051] To the wet cake discharged from the port G, 60 kg of water (3.8 times the weight of PPS) was added so as to provide a 15 wt % concentration of PPS, thereby providing an aqueous slurry (i.e., re-slurrying), and the aqueous slurry was processed by an apparatus having a structure as shown in Figure 1 and having the same dimensions and operated under the same conditions as described above.

[0052] More specifically, the above aqueous slurry was supplied at a rate of 540 g/min from the port A and water was supplied at a rate of 250 g/min from the port F, respectively continuously. As a result of washing of 100 kg of the aqueous slurry (PPS: 15 kg, NaCl: 16.4 kg), 14.9 kg of PPS was recovered in a wet cake state from the port G. (PPS recovery rate: 99 %) The weight of water used for the washing was 3.1 times that of the polymer, giving a total amount of water of 6.9 times the weight of the polymer together with the 3.8 times amount of water used for the re-slurrying. As a result of analysis, the wet cake contained 31.2 wt % of PPS, 0.5 wt % of acetone and the remainder principally comprising water. The wet cake thus obtained was dried for 13 hours in an oven at 105 DEG C. The dried particles exhibited an NMP concentration of 200 ppm, an Na<+> concentration of 1300 ppm and a polymer crystallization temperature on temperature decrease of 185 DEG C. The amount of PPS recovered through the two times of continuous washing operation was 95 % of PPS contained in the polymerize slurry.

(Example 1-2)

[0053] The wet cake after the washing with water obtained in Example 1-1 described above, was then successively processed by an apparatus shown in Figure 1, having the same dimensions as those used in Example 1-1 and further including a supply port C at a position of 50 mm from the lower end of the upward tube 2. The screw 6 was rotated at 10 rpm for the processing. More specifically, the wet cake was supplied at a rate of 260 g/min (polymer: 81 g/min) from the port A, water was supplied at 200 g/min from the port F, and 80 wt % concentration-acetic acid was supplied at a flow rate of 0.75 g/min (so as to provide a proportion of 0.3 wt % of the washing water) from the port C, respectively continuously. As a result, the water used was 2.5 times the polymer, and the acetic acid was used in 0.74 g per 100 g of the polymer. The wet cake was dried for 13 hours in an oven at 105 DEG C to provide a polymer exhibiting a crystallization temperature on temperature decrease of 248 DEG C.

(Comparative Example 1-1)

[0054] The above-obtained polymerize slurry in 2700 g (PPS: 443 g, NaCl: 481 g and NMP: 1536 g) was first sieved through a screen having a mesh opening of 150 mu m to separate and recover a particulate polymer, whereby a wet cake was obtained in 1000 g, which contained 40 wt % of PPS. To the wet cake, 2000 g of acetone was added, and the mixture was stirred at room temperature and then subjected to sieving in a similar manner. The resultant cake after the sieving contained 50 wt % of PPS. The same operation was repeated further two times for washing of the polymer. The total amount of acetone used amounted to 15 times that of the polymer. The wet cake obtained after the washing with acetone contained 0.2 wt % of NMP. The wet cake was then subjected to 5 times of washing with water in a similar manner of operation as in the above-mentioned washing with acetone. The total amount of water thus used was 10000 g that was 22.6 times the polymer weight. Thereafter, the wet cake after water draining was dried for 13 hours in an oven at 105 DEG C. As a result, 400 g of PPS was recovered (PPS recovery rate: 90 %). The dried particles exhibited an NMP concentration of 220 ppm, an Na<+> concentration of 1700 ppm, and a polymer crystallization temperature on temperature decrease of 185 DEG C.

[0055] Further, for the purpose of recovering NMP also from the by-produced crystalline alkali metal salt separated by the sieving, the filtrate liquid after the acetone washing was subjected to solid-liquid separation by using a No. 5A filter paper instead of the screen, thereby obtaining 350 g of a wet cake, which contained 220 g of by-produced crystalline alkali metal salt and 40 g of PPS. To the wet cake, 1000 g of acetone was added, and the mixture was stirred and then drained. The solid matter obtained after the draining exhibited an NMP content of 5000 ppm attached thereto. With respect to the polymer weight, the total amount of acetone was ca. 17.5 times, and that of water was 25 times.

## (Comparative Example 1-2)

[0056] To the wet cake (containing 400 g of PPS) obtained after the 5 times of washing with water in Comparative Example 1-1, 2000 g of water was added and further 6 g of acetic acid was added so as to provide an acetic acid concentration of 0.3 % with respect to the washing water thus added, and the mixture was stirred for washing the polymer. After the washing, the mixture was drained by a net having a mesh opening of 50  $\mu$ m. The resultant wet cake was further stirred together with 2000 g of water added again thereto and then drained. The washing operation was repeated once more, and the resultant wet cake was dried for 13 hours in an oven at 105 DEG C to obtain a dried polymer exhibiting a crystallization temperature on temperature decrease of 248 DEG C. For the washing, water was used in 15 times the polymer weight and acetic acid was used in 1.5 g per 100 g of the polymer.

## (Comparative Example 1-3)

[0057] To the wet cake (containing 400 g of PPS) obtained after the 5 times of washing with water in Comparative Example 1-1, 2000 g of water was added and further 2.96 g of acetic acid was added, and the mixture was stirred for washing the polymer. After the washing, the mixture was drained by a net having a mesh opening of 150  $\mu$ m. The resultant wet cake was further stirred together with 2000 g of water added again thereto and then drained. The washing operation was repeated once more, and the resultant wet cake was dried for 13 hours in an oven at 105 DEG C to obtain a dried polymer exhibiting a crystallization temperature on temperature decrease of 194 DEG C. For the washing, water was used in 15 times the polymer weight and acetic acid was used in 0.74 g per 100 g of the polymer.

## (Example 2)

[0058] The same polymerizate slurry as used in Example 1-1 was continuously processed by an apparatus having a structure similar to the one shown in Figure 1. The apparatus included a downward tube 1 which was composed of a straight tube alone with no stirrer therein and disposed as a hollow vertical tube having an inner diameter of 70 mm and an overall length of 1 m. The upward tube 2 was a hollow tube disposed at an inclination angle alpha =20 deg. and having an inner diameter of 70 mm and a length of 3 m, and contained a screw 6 having a length of 3 m, an outer diameter of 65 mm, a shaft diameter of 24 mm and a pitch of 60 mm. The screw 6 was rotated at 5 rpm. The polymerizate slurry was supplied directly to a lower end (at a position of F (ca 1000 mm from the upper end of the upward tube 2) in Figure 1) of the upward tube having a scooping screw therein. The polymerizate slurry was supplied at 250 g/min., and acetone was supplied at 200 g/min. from a position of F (ca 1000 mm from the upper end of the upward tube 2) in Figure 1. Under the conditions, 100 kg of the polymerizate slurry (containing 16.4 kg of PPS, 17.8 kg of NaCl and 56.9 kg of NMP) was processed for washing, whereby 528.6 kg of wet cake was obtained from a discharge port G at a position of ca 100 mm from the upper end of the upward tube 2. As a result of analysis, the wet cake contained 15.7 kg of PPS, 17.3 kg NaCl, 0.076 kg of NMP, 0.015 kg of p-DCB and the remainder principally comprising acetone. The PPS recovery rate was 96 %, and NaCl recovery rate 97 %. The weight of acetone used for the washing was 4.9 times the PPS weight.

[0059] On the other hand, a washing waste fluid was discharged from the port B and was formed to contain 0.7 kg of PPS and 0.5 kg of NaCl.

## (Example 3)

[0060] The same polymerizate slurry as used in Example 2 in 100 kg (containing 16.4 kg of PPS, 17.8 kg of NaCl and 56.9 kg of NMP) was preliminarily blended with 40 kg of acetone as a washing solvent, and the mixture was continuously supplied at a rate of 350 g/min. from the top port A of the downward tube 1 in the apparatus of Figure 1. Acetone was also supplied at a rate of 100 g/min. from the port F in Figure 1. The other conditions were the same as in Example 2.

[0061] As a result, 51.5 kg of a wet cake was obtained from the port G, and on analysis, was found to contain 15.8 kg of PPS, 17.2 kg of NaCl, 0.1 kg of NMP, 0.015 kg of p-DCB and the remainder of acetone. PPS recovery rate was 96, and NaCl recovery rate was 97 %. On the other hand, the washing waste fluid discharged out of the port B contained 0.6 kg of PPS and 0.6 kg of NaCl.

## (Reference Example)

[0062] A similar polymerizate slurry was preliminarily blended with a portion of acetone as a washing liquid and then continuously processed in the apparatus shown in Figure 1. In this instance, however, no acetone was supplied as a countercurrently flowing washing solvent, whereby the apparatus was used as a solid-liquid separation apparatus.

[0063] More specifically, 100 kg of polymerizate slurry (containing 16.4 kg of PPS, 17.8 kg of NaCl and 56.9 kg of NMP) was preliminarily blended with acetone in a weight ratio of polymerizate slurry/acetone=250/130 (by weight), and the mixture was supplied to the top A of the downward tube 1 in the apparatus of Figure 1. From the discharge port G, 15.3 kg of PPS and 17.4 kg of NaCl were recovered (PPS recovery rate: 97 %, NaCl recovery rate: 98 %). In this instance, the weight of acetone used was 3.1 times that of PPS as a result of analysis. The wet cake was found to contain 28.3 wt % of PPS, 23.0 wt % of NaCl, 20.3 wt % of NMP, 0.14 wt % of p-DCB, and the remainder principally of acetone.

## (Industrial applicability)

[0064] As is apparent from the results the above-described Examples and Comparative Examples, according to the present invention, there is provided a commercially effective process for continuously washing polyacrylate sulfide (PAS) or method of processing PAS polymerizate slurry which (a) does not include a commercially problematic sieving step as an essential step and (b) is capable of effectively washing PAS particles with a small amount of washing liquid and also envisages the effective recovery of a polar organic solvent that is an expensive solvent and the effective removal of by-produced alkali metal salt.

[Quick Search](#)[Advanced Search](#)[Number Search](#)[Last results](#)[My patents list](#)[Classification Search](#)[Get assistance](#)[Print page](#)[My and the claims sometimes in French or German, or some other language?](#)[How can I search in the text of the claims?](#)[Can I print and/or download the complete text of the claims?](#)[For 2D, view the chemical structures in the full text](#)

## METHOD OF CONTINUOUSLY CLEANSING POLYARYLENE SULFIDE

Claims of corresponding document: [EP1452556](#)[Translate this text](#)

1. A process for continuously washing polyarylene sulfide, comprising a washing step of subjecting a polymerize slurry to continuous countercurrent contact with a washing liquid, said polymerize slurry containing polyarylene sulfide particles, a by-produced alkali metal salt and a polar organic solvent and obtained through a reaction of an alkali sulfide source and an aromatic dihalide compound in the polar organic solvent.
2. A process according to Claim 1, wherein the washing step includes a step of moving the polyarylene sulfide particles as an upward flow countercurrently contacting the washing liquid.
3. A process according to Claim 2, wherein the washing step includes a former step of moving the polyarylene sulfide particles as a downward flow countercurrently contacting the washing liquid, and a latter step of moving the polyarylene sulfide particles as an upward flow countercurrently contacting the washing liquid.
4. A process according to Claim 3, wherein the latter step is operated in an inclined tube provided with a conveying screw.
5. A process according to Claim 3 or 4, wherein in the latter step, at a point intermediate the upward flow of the polyarylene sulfide particles, the washing liquid is introduced and caused to start contacting the polyarylene sulfide particles.
6. A process according to Claim 2, wherein the washing step is performed in a generally V-shaped tubular apparatus including a downward tube and an upward tube provided with a conveying screw inside whereof, the polymerize slurry is introduced at a point proximate to a lowermost part of the upward tube of the tubular apparatus so that the polyarylene sulfide particles are countercurrently contacted with the washing liquid, the washed polyarylene sulfide particles are recovered together with the by-produced alkali metal salt from a point proximate to a top of the upward tube, and a mixture liquid comprising the washing liquid and the polar organic solvent is recovered from a point proximate to a top of the downward tube.
7. A process according to any one of Claims 1 to 6, wherein in the washing step, an organic solvent miscible with the polar organic solvent and water and having a lower boiling point than water is used as the washing liquid to recover the washed polyarylene sulfide particles accompanied with the by-produced alkali metal salt, and a second washing step is further included, wherein the thus recovered polyarylene sulfide particles accompanied with the by-produced alkali metal salt are continuously and countercurrently contacted with an aqueous washing liquid to wash and recover the polyarylene sulfide particles.
8. A process according to Claim 1, further including a third washing step and a fourth washing step for sequentially washing the washed polyarylene sulfide particles with an acidic washing liquid and an aqueous washing liquid, respectively, countercurrently contacting the polyarylene sulfide particles.
9. A process according to any one of Claims 1 to 8, further including prior to the washing step a preliminary (solid-liquid separation) step operated in a generally V-shaped tubular apparatus including a downward tube and an upward tube provided inside thereof with a conveying, wherein the polymerize slurry is introduced at a point proximate to a top of the downward tube, and the polymerize slurry with a reduced amount of the polar organic solvent is recovered from a point proximate to a top of the upward tube and supplied to the washing step.
10. A process according to any one of Claims 1 to 9, further including prior to the washing step a preliminary step of mixing the polymerize slurry with a portion of the washing liquid.
11. A process for treating a slurry, comprising:  
subjecting a slurry comprising a dispersion liquid medium and at least two types of solid particles dispersed in the liquid medium to sequential washing steps including:  
a first washing step of washing the slurry by countercurrent contact with a first washing liquid which does not dissolve any of the solid particles but is miscible with the dispersion liquid medium, and a second washing step of bringing the washed at least two types of solid particles into contact with a second washing liquid which selectively dissolves a part of the at least two types of solid particles and is also miscible with the first washing liquid.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide